

# 1P015 Ag(DMe-DCNQI)<sub>2</sub>の可視紫外光照射による物性変化

(北大院理<sup>1</sup>、北大創成<sup>2</sup>、北大触媒セ<sup>3</sup>、CREST<sup>4</sup>)

○ 菅原 英之<sup>1</sup>，内藤 俊雄<sup>1,2</sup>，稲辺 保<sup>1</sup>，宮本 剛志<sup>3</sup>，新美 大伸<sup>4</sup>，朝倉 清高<sup>3</sup>

【序】電荷移動錯体 Ag(DMe-DCNQI)<sub>2</sub> ( DMe-DCNQI = 2,5-dimethyl-*N,N'*-dicyanoquinonediimine ) は、一次元伝導体として良く研究されている。最近我々はこの銀錯体に可視紫外光を一定時間照射した後の伝導性の定性的変化と、それに伴う各種固体物性の変化を検討している。これまでの研究から、可視紫外光または熱により固体中のAgイオンとDMe-DCNQI分子との間で電子移動が生じるが、熱の関与の度合い(温度)によって、複数の異なる状態へ至ることが分かった。今回、この銀錯体の結晶構造解析および光照射後の磁化率測定を行った。また、単結晶への部分的光照射も試みた。

【実験 1】文献<sup>\*</sup>に従い、Ag(DMe-DCNQI)<sub>2</sub>深青色針状晶を得た。以下の実験に用いた銀錯体も全てこの手法によるものである。この銀錯体のX線単結晶構造解析(Rigaku R-AXIS RAPID-R)および拡張X線吸収端微細構造(EXAFS; KEK PF-AR, NW-10A; 透過法)の測定を行った。測定時のサンプルのおかれた環境は、共に室温・大気中である。後者に関しては、放射光にさらした後でも試料の変質が無く、スペクトルが再現することを確認した。

\*Siegfried Hünig *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 899(1999).

【結果と考察】得られた室温での結晶構造をFig. 1示す。この結晶構造は既知であるが、今後光照射後の結晶構造解析も行う予定であるので、比較のため行った。今回の構造解析結果は既報の内容と殆んど一致しているが、重要な違いとしてAg-N結合の距離が 2.153(4) であることがわかった。この値はEXAFSの結果とも一致しているが、これまで報告されていた値(2.308 )<sup>\*</sup>よりも有意に短い値である。このことから、イオン結合的な配位結合だと思われていたAg-N結合が、共有結合性の寄与が大きいという知見が得られた。これは、DMe-DCNQIとAgイオンとの相互作用が、従来予想されていたよりも強いことを意味する。

\*Reizo Kato *et al.*, *Chem. Lett.* **1987**, 1597-1582

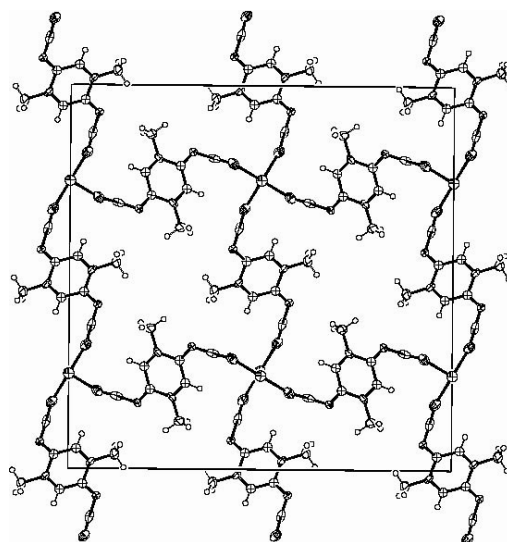


Fig. 1 Ag(DMe-DCNQI)<sub>2</sub>の結晶構造

【実験 2】銀錯体を乳鉢ですりつぶして水中で攪拌しながら、200 W Hg/Xeランプを用いて、368-450 nmの光を照射した。ブランクテストとして、水中で同様に攪拌しただけの試料の拡散反射スペクトルやIRスペクトルを測定し、変化が無いことを確認した。光の強度を固定し(ca. 300 mW cm<sup>-2</sup>)、光照射時間を変化させたサンプルを幾つか準備し、その磁化率を測定した。

### 【結果と考察】

Fig. 2 に磁化率測定の結果を示す。照射前は既報どおり 100 K 以上でパウリ常磁性的挙動、それ以下の温度で非磁性となっている。照射時間に従って、100 K での常磁性-非磁性転移が鈍り、全体がキュリー常磁性的挙動になっていくのが分かる。この結果の定性的な解釈としては、徐々に格子欠陥などの局在スピが増えていく様子を捉えていると考えられる。今後、これらのサンプルに対応する電気伝導性についても測定を行い、検討していく予定である。

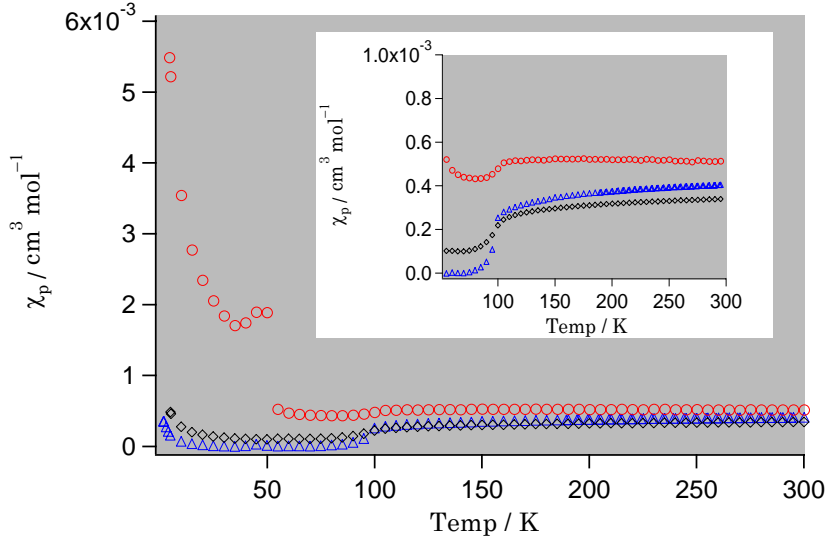


Fig. 2 磁化率測定結果(○:未照射、△:12時間照射、◇:40時間照射)

【実験 3】1本の単結晶の一部分だけを光照射で改質できることを確かめる予備的な実験として、Ag(DMe-DCNQI)<sub>2</sub>の結晶の半分をアルミホイルで覆い、光照射を行った(照射時間 5 秒、波長 200-750 nm、強度 2.5 W cm<sup>-2</sup>)。光源は実験 2 で用いたものと同じである。

【結果と考察】部分的に光照射したAg(DMe-DCNQI)<sub>2</sub>結晶のSEM像をFig. 3 に示す。これを見ると、光照射領域と未照射領域の境界が非常に明確であることがわかる。また、この結晶の未照射領域、光照射領域の電気抵抗をそれぞれ測定してみたところ、全く異なる抵抗値(光照射領域:絶縁体、未照射領域:2×10<sup>-3</sup> Ω cm)を示すことが確認された。従って、この手法によれば1つの単結晶内でもマスクを使えば光照射で部分的に電気特性を改質できるということが分かった。

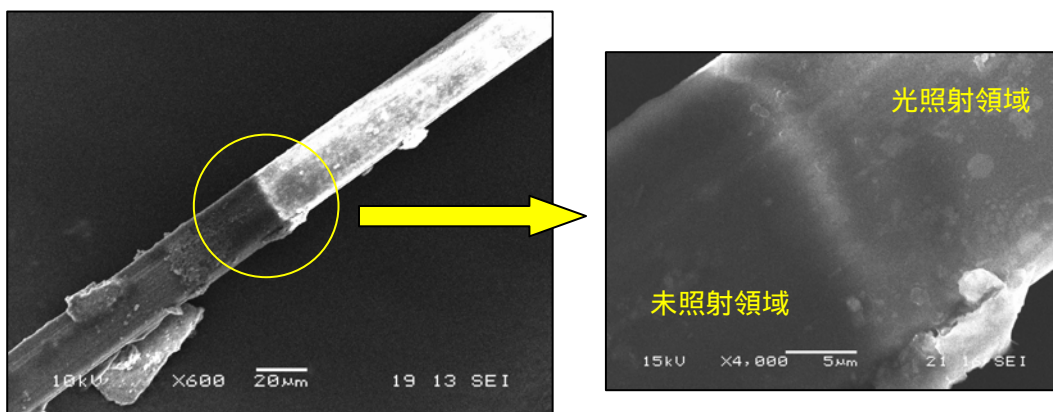


Fig. 3 部分的に光照射を行ったAg(DMe-DCNQI)<sub>2</sub>結晶のSEM像